

УДК 544.654.2:546.28-023.871:621.355.9: 546.34

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**О. В. Чемезов** ✉, **А. В. Исаков**, **А. П. Аписаров**, **М. С. Брежестовский**, **О. В. Бушкова**, **Н. Н. Баталов**,  
**Ю. П. Зайков**, **А. П. Шашкин**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20*

✉ E-mail: chem@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 17.10.2013 г.

Методом электролиза расплава KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> в атмосфере воздуха получены микро- и нановолокна кремния, перспективные для использования в качестве компонента анодного материала в литий-ионных аккумуляторах. Определены оптимальные технологические параметры процесса электролиза. Исследованы морфология, фазовый и химический состав электролитических осадков кремния. Проведена оценка электрохимического поведения нановолокон кремния в составе композиционной анодной массы в ячейках с твёрдым полимерным электролитом.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, анодный материал, нановолокна кремния.

**ELECTROLYTIC RECEIVING SILICON NANOWIRES FROM KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> FUSION AS COMPOSITE ANODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES**

**O. V. Chemezov** ✉, **A. V. Isakov**, **A. P. Apisarov**, **M. S. Brezhestovsky**, **O. V. Bushkova**, **N. N. Batalov**,  
**Ju. P. Zajkov**, **A. P. Shashkin**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB of RAS, Russia, 620990, Akademicheskaya st., 20, Yekaterinburg*

✉ E-mail: chem@ihte.uran.ru

Received 17.10.2013

Silicon nano- and microwires have been obtained by KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> melt electrolysis in air; this material is suitable as anode component for lithium ion batteries. Optimal conditions of electrolysis were determined. Morphology, phase and chemical composition of silicon deposits were established. Electrochemical behavior of silicon nanowires as anode component was evaluated using solid polymer electrolyte cells.

*Key words:* lithium ion batteries, anode component, silicon nanowires.

**ВВЕДЕНИЕ**

Удельная энергоёмкость литий-ионных аккумуляторов достигла 180 Вт·ч/кг и продолжает медленно повышаться. Для многих целей, в частности для электротранспорта, необходимо существенное повышение удельной энергии. Одним из основных путей её увеличения является замена углеродного анода на материал с более высокой ёмкостью по литию. Весьма перспективным анодным материалом является кремний. Теоретическая удельная ёмкость углеродных анодов на основе графитизированных материалов составляет 372 мА·ч/г [1], в то время как кремний имеет ёмкость 4200 мА·ч/г [2].

Однако кремниевый электрод имеет существенный недостаток. При циклировании его объём сильно изменяется, что приводит к различным деградационным явлениям, вплоть до разрушения электрода.

В [3, 4] показано, что наноматериалы на основе кремния в комбинации с углеродными материалами позволяют значительно уменьшить этот эффект.

Основным способом получения наноразмерного кремния является метод осаждения его из газовой фазы [5], однако он весьма энергозатратен и дорог.

Метод получения кремния электролизом расплавленных солей и некоторые составы ванн при электролизе были разработаны ещё в начале 90-х гг. прошлого века [6, 7]. В данных публикациях речь шла о получении сплошных осадков кремния. В последние несколько лет были разработаны методы получения электролитических нано- и микроразмерных волокнистых материалов кремния [8–10]. Однако и в этом варианте получения новых дешёвых анодных материалов необходимо искать пути дальнейшего снижения их стоимости.

С этой целью был выбран наиболее дешёвый расплав KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>, а электролиз прово-

дился без защитной инертной атмосферы. Были оценены разрядные характеристики анодов из полученных материалов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фторидно-хлоридные электролиты для электроосаждения кремния готовили из индивидуальных солей KCl и KF·HF «х.ч.» и K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> марки «ч.д.а.» в графитовом контейнере. До эксперимента хлорид калия сушили под вакуумом при 500 °С в тигле из стеклоуглерода в течение 4–6 часов. Затем KCl плавил при температуре 800 °С, выдерживали при этой температуре 1 ч, после чего охлаждали.

Смесь KCl и KF·HF нагревали в контейнере из плотного графита до 700 °С и выдерживали при этой температуре 5 ч: весь HF удалялся из смеси из-за термического разложения KF·HF ( $t_{\text{разл}} = 239$  °С). Затем к расплаву добавляли требуемое количество K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и выдерживали около 30 минут для полного растворения гексафторсиликата калия. Отсутствие HF контролировали измерением pH водного раствора приготовленной солевой смеси. Количество основных компонентов в полученном расплаве было более 99,9 мас. %.

Для приготовления электролитов KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> использовали измельчённый диоксид кремния (ОАО «Русский магний»). Порошок диоксида кремния предварительно сушили в кварцевом тигле в атмосфере воздуха в течение 3 ч при температуре 500 °С.

Концентрацию диоксида кремния, как наиболее оптимальную, поддерживали на уровне 2–3 мол. %. Электроосаждение проводили в двухэлектродной ячейке. Электролиз вели в графитовом стакане (анод) с никелевыми токоподводами. Электрохимическую ячейку сверху закрывали крышкой из плотного графита. Графитовый катод закрепляли на никелевом токоподводе, защищённом кварцевым чехлом.

Порошок диоксида кремния загружали порциями в расплав в течение эксперимента с целью поддержания концентрации SiO<sub>2</sub>.

Контроль состава расплава осуществляли путём химического анализа проб, отобранных до и после эксперимента.

После окончания электролиза подложку с осадком кремния извлекали из ячейки. Порошкообразный катодный осадок измельчали в агатовой ступке и промывали водным раствором HCl при 80 °С. Полученную пульпу переливали в ёмкость из термостойкого стекла и перемешивали в течение 3 ч при помощи магнитной мешалки при температуре

60 °С. Затем пульпу разделяли в центрифуге, и цикл отмычки повторяли снова.

Отмычку осадка проводили до полного удаления остатков электролита. Порошкообразный кремний, осаждённый в центрифуге, сушили в полиэтиленовой пробирке на воздухе с добавлением спирта. Высушенный порошкообразный кремний взвешивали и подвергали анализу.

Определение величины удельной поверхности порошков кремния  $S_{\text{уд}}$  проводили на приборе Сорби № 4.1. Микрорентгеноспектральный анализ и микрофотографирование образцов кремния проводили на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ порошков кремния проводили на установке Rigaku DMAX-2200/ps. Циклирование двухзондовых электрохимических ячеек Li|Li<sup>+</sup>|(Si+C) в герметичном корпусе, собранных в перчаточном боксе с контролируемой аргоновой атмосферой MBraun, проводили с помощью потенциостата/гальваностата AUTOLAB 302N с программным обеспечением NoVA 1.6.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1.1. Синтез нановолокон кремния

Исследование электроосаждения кремния проводили в диапазоне температур 700–800 °С. Было установлено, что кремний при этих температурах может осаждаться в виде поликристаллических нанонитей при катодных плотностях тока  $i_k = 0.015$ – $0.2$  А/см<sup>2</sup>. При  $i_k$  больше 0.25 А/см<sup>2</sup> нитевидные осадки кремния переходят в дендритные и порошкообразные. Методом рентгеноструктурного анализа выявлено, что размер кристаллитов кремния, из которых состоят волокна, уменьшается с увеличением катодной плотности тока. Средний размер кристаллита (25–50.2 нм) на порядок меньше диаметра нити кремния (200–250 нм). Таким образом, электролитические нановолокна кремния являются поликристаллическими образованиями. Кремний кристаллизуется в виде нановолокон со средним диаметром 150–250 нм при 700 °С в диапазоне катодной плотности тока 0.01–0.02 А/см<sup>2</sup>.

На рис. 1, 2 представлены данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии кремниевых волокон, полученных в данных условиях. Длина нитей осадка достигала 1–4 микрометра. Средний диаметр нити не превышает 200 нм. Средний размер кристаллитов составляет 30 нм. Удельная поверхность отмытых осадков кремния находится в пределах 14–15 м<sup>2</sup>/г.

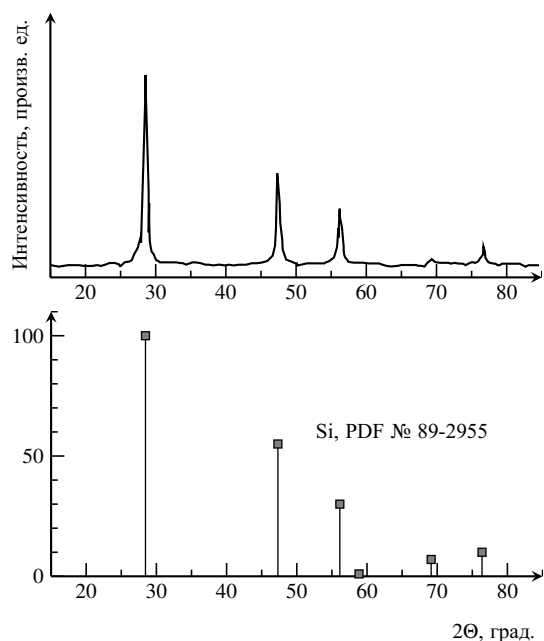


Рис. 1. Дифрактограмма электролитического осадка кремния, полученного из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6-SiO_2$  при  $i_k = 0.02 \text{ A/cm}^2$ , 973 К

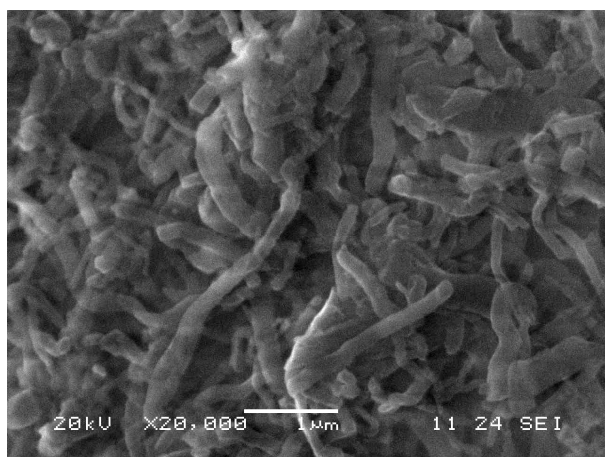


Рис. 2. Данные электронной микроскопии электролитического осадка кремния ( $KF-KCl-K_2SiF_6-SiO_2$ , при  $i_k = 0.02 \text{ A/cm}^2$ , 973 К)

### 3.2. Исследование электрохимического поведения нановолокон кремния

Испытания новых анодных материалов были выполнены в электрохимической ячейке  $Li|Li^+|(Si+C)$  с твёрдым полимерным электролитом на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-40 и  $LiClO_4$  [11], который одновременно служил сепаратором. Толщина плёнки электролита составляла 30 мкм, литий-ионная проводимость при комнатной температуре  $\sim 10^{-3} \text{ См/см}$ . Механическую смесь нановолокон кремния и ацетиленовой сажи (электропроводящая добавка) добавляли при непрерывном перемешивании к 10%-ному раствору полимерного связующего СКН-40 в метилэтилкетоне. После испарения основного количества раствори-

теля загустевшую массу наносили тонким слоем на токоподвод из никелевой фольги и высушивали до полного удаления растворителя сначала в боксе, а затем в динамическом вакууме при комнатной температуре. После сушки состав композиционной анодной массы отвечал следующим соотношениям: Si — 85% (мас.), сажа — 10% (мас.), СКН-40 — 5% (мас.). В качестве противоиэлектрода использовали свежeproкатанную фольгу из металлического лития на никелевом токоподводе. Заряд электрохимической ячейки  $Li|Li^+|(Si+C)$  проводили при плотности тока  $2/3 \text{ C}$ , количество внедрённого в анод лития составляло  $x = 2.6$  (в пересчёте на  $Li_xSi$ ). Проведено 3 цикла заряд/разряд. Разрядные кривые на втором и третьем циклах были идентичны, они приведены на рис. 3.

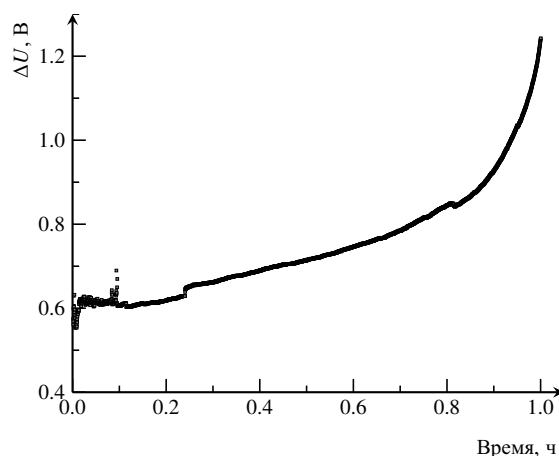


Рис. 3. Разрядная кривая электрохимической ячейки  $Li|Li^+|(Si+C)$  с твёрдым полимерным электролитом (комнатная температура, скорость  $2/3 \text{ C}$ ,  $i = 2,5 \text{ mA/cm}^2$ , 2-й и 3-й циклы)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен дешёвый способ электролитического получения нановолокон кремния. Отработаны режимы электролиза кремния из расплава  $KCl-KF-K_2SiF_6-SiO_2$  на графитовом катоде. Оптимальные условия получения нановолокон кремния: температура 600–700 °С, плотность тока 0.015–0.2  $\text{ A/cm}^2$ , содержание  $SiO_2$  в расплаве 2–3% (мол.). Полученные нановолокна кремния, состоящие из кристаллитов размерами 25–50 нм, имели размеры: диаметр 150–250 нм, длина 1–4 мкм. Показана принципиальная пригодность электролитических осадков кремния в качестве компонента анода литий-ионных аккумуляторов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (государственный контракт № 14.516.11.0100).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epur R., Ramanathan M., Beck F. R., Manivannan A., Kumta P. N. // *Materials Science and Engineering B*. 2012. Vol. 177. P. 1157–1162.
2. Wu H., Cui Y. // *Nano Today*. 2012. Vol. 7. P. 414–429.
3. Chan C. K., Peng H., Liu G., Mc Ilwrath K., Zhang X. F., Huggins R. A., Cui Y. // *Nature Nanotechnology*. 2008. Vol. 3. P. 31–35.
4. Stelzner Th., Pietsch M., Andra G., Falk F., Ose E., Christiansen S. // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 203–295.
5. O'Mara W. C., Herring R. B., Hunt I. P. *Handbook of semiconductor silicon technology*. New Jersey: Noyes Publications, 1990. P.33–77.
6. Фроленко Д. Б., Мартемьянова З. Р., Валеев З. И., Барабошкин А. Н. // *Электрохимия*. 1992. Т. 28. С. 1737–1745.
7. Фроленко Д. Б., Мартемьянова З. Р., Барабошкин А. Н., Плаксин С. В. // *Расплавы*. 1993. № 5. С. 42–49.
8. Пат. 2399698 Российская Федерация, МПК В82В 3/00 (2006.01). Способ получения нано- и микроволокон кремния/Чемезов О. В., Батухтин В. П., Аписаров А. П., Исаков А. В., Зайков Ю. П. № 2010122373/28; заявл.01.06.2010, Бюл. № 24. — 5 с.
9. Пат. 2427526 Российская Федерация, МПК С25С 3/34 (2006.01) В82В 1/00 (2006.01). Способ получения кремния нано- и микроволоконистой структуры /Чемезов О. В., Виноградов-Жабров О. Н., Батухтин В. П., Аписаров А. П., Исаков А. В., Зайков Ю. П. № 2009142143/02; заявл.16.11., Бюл. № 26. — 5 с.
10. Chemezov O. V., Apisarov A. P., Isakov A. V., Zajkov Yu. P. // *EPD Congress. TMS. USA, Orlando FL*. 2012. P. 493–498.
11. Пат. 2136084 Российская Федерация, МКИ 6 Н 01 М 6/18. Твёрдый литийпроводящий электролит и способ его получения /Жуковский В. М., Бушкова О. В., Анимца И. Е., Лирова Б. И. № 97121151/09; заявл. 17.12.97; Бюл. 24. — 1 с.

REFERENCES

1. Epur R., Ramanathan M., Beck F. R., Manivannan A., Kumta P. N. *Materials Science and Engineering B*, 2012, vol. 177, pp. 1157–1162.
2. Wu H., Cui Y. *Nano Today*, 2012, vol. 7, pp. 414–429.
3. Chan C. K., Peng H., Liu G., Mc Ilwrath K., Zhang X. F., Huggins R. A., Cui Y. *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, pp. 31–35.
4. Stelzner Th., Pietsch M., Andra G., Falk F., Ose E., Christiansen S. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 203–295.
5. O'Mara W. C., Herring R. B., Hunt I. P. *Handbook of semiconductor silicon technology*. New Jersey: Noyes Publications, 1990, pp. 33–77.
6. Frolenko D. B., Martem'janova Z. S., Valeev Z. I., Baraboshkin A. N. *Elektrokhimiya*, 1992, vol. 28, pp. 1737–1745. (In Russian).
7. Frolenko D. B., Martem'janova Z. S., Baraboshkin A. N., Plaksin S. V. *Raspilvy* [*Russian Metallurgy (Metally)*], 1993, no. 5, pp. 42 – 49. (In Russian).
8. Chemezov O. V., O.N., Batuhtin V. P., Apisarov A. P., Isakov A. V., Zajkov Ju.P. *Sposob poluchenija nano- i mikrovolokon kremnija* [Way of receiving of silicon nano - and microfibres]. Patent RF, no. 2399698. (In Russian).
9. Chemezov O. V., Vinogradov-Zhabrov O. N., Batuhtin V. P., Apisarov A. P., Isakov A. V., Zajkov Ju.P. *Sposob poluchenija kremnija nano- i mikrovoloknistoј struktury* [Way of receiving silicon nano - and microfibrinous structure]. Patent RF, no. 2427526. (In Russian).
10. Chemezov O. V., Apisarov A. P., Isakov A. V., Zajkov Yu.P. // *EPD Congress 2012, TMS. USA, Orlando FL, March 11–15, 2012*, pp. 493–498.
11. Zhukovskij V. M., Bushkova O. V., Animica I. E., Lirova B. I. *Tverdyj litijprovodjashij jelektrolit i sposob ego poluchenija* [Solid lithium-conduct electrolyte and way of its receiving]. Patent RF, no. 2136084. (In Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Чемезов Олег Владимирович** — ст. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–34–97, e-mail: chem@ihite.uran.ru.

**Исаков Андрей Владимирович** — мл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–34–97, e-mail: ihite\_uran@mail.ru

**Аписаров Алексей Петрович** — науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–34–97, e-mail: aap@ihite.uran.ru

**Брежестовский Михаил Сергеевич** — аспирант, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–33–84, e-mail: ikel892@rambler.ru

**Бушкова Ольга Викторовна** — гл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–34–89, e-mail: ovbushkova@rambler.ru

**Баталов Николай Николаевич** — заведующий лабораторией, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 374–50–44, e-mail: batalov@ihim.uran.ru

**Зайков Юрий Павлович** — д-р хим. наук, профессор, директор института, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 374–50–89, e-mail: dir@ihite.uran.ru.

**Шашкин Антон Павлович** — начальник отдела, Министерство образования и науки Российской Федерации, г. Москва. Служебный телефон: +7 (495) 629–46–83, e-mail: shashkin-ap@mon.gov.ru